

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-114812

(43)Date of publication of
application : 16.04.2002

(51)Int.Cl. C08F 2/44
C08F 2/18

(21)Application number : 2001-230747 (71) APPLICANT : MITSUBISHI CHEMICALS
CORP
(22)Date of filing : 31.07.2001 (72)Inventor : SHIRATANI TOSHIFUMI
TAKASU SHINKIYUUSHI
SAKAMOTO MUNEHIO
TAKESHITA KIMIYA

(30)Priority

Priority number : 2000232676 Priority date : 01.08.2000 Priority country : JP

(54) METHOD FOR PRODUCING COLORANT-CONTAINING POLYMER EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a colorant-containing polymer emulsion, capable of affording an emulsion of a polymer fine particle having a high concentration of solid content, uniformity and a fine particle diameter and containing a colorant in a high concentration.

SOLUTION: This method for producing a colorant-containing polymer emulsion is characterized in that an oil phase containing a polymerizable monomer, a colorant and a polymerization initiator soluble in the monomer is emulsified in water in the presence of a surfactant to give an O/W type emulsion of a colorant-containing monomer having 20-500 nm volume-average particle diameter of oil drops and the monomer in the oil drops is polymerized in the oil drops.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114812

(P2002-114812A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

| | | | |
|---------------------------|------|--------------|--------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
| C 0 8 F 2/44 | | C 0 8 F 2/44 | B 4 J 0 1 1 |
| | 2/18 | 2/18 | A |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-230747 (P2001-230747)
(22) 出願日 平成13年7月31日 (2001.7.31)
(31) 優先権主張番号 特願2000-232676 (P2000-232676)
(32) 優先日 平成12年8月1日 (2000.8.1)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 白谷 俊史
神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
三菱化学株式会社内
(72) 発明者 高果 真弓子
神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
三菱化学株式会社内
(74) 代理人 100103997
弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 固形分濃度が高く、均一且つ微小粒径であると共に、着色剤を高濃度で含有する重合体微粒子のエマルジョンを得ることができる着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法を提供する。

【構成】 重合可能な単量体、着色剤、及び該単量体に可溶の重合開始剤を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて、油滴の体積平均粒子径が20～500nmである着色剤含有単量体のO/W型エマルジョンとなした後、該油滴中の単量体を油滴中で重合させることを特徴とする着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合可能な単量体、着色剤、及び該単量体に可溶の重合開始剤を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて、油滴の体積平均粒子径が20～500nmである着色剤含有単量体のO/W型エマルジョンとなした後、該油滴中の単量体を油滴中で重合させることを特徴とする着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

【請求項2】 乳化及び重合時において、単量体100重量部に対して0.001重量部以上の共界面活性剤を共存させる請求項1に記載の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

【請求項3】 着色剤の使用量が、単量体100重量部に対して0.01～200重量部である請求項1又は2に記載の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

【請求項4】 着色剤が単量体に可溶の油性染料である請求項1乃至3のいずれかに記載の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

【請求項5】 単量体がビニル系単量体である請求項1乃至4のいずれかに記載の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

【請求項6】 高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー及び超音波分散機から選ばれる剪断混合装置を用い乳化させることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法に関し、特に水性インクや水性塗料等として用いるに好適な着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、有機顔料として水性インクや水性塗料等の用途に用いられる着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンは、蛍光体存在下で乳化重合により製造する、乳化重合や分散重合等により重合体微粒子を得た後着色剤存在下で染色を行う、又はあらかじめ製造された蛍光体含有重合体粒子を粉碎して微粒子化した後に再乳化させる等の方法で得ることができると知られている。しかしながら、乳化重合で着色剤含有重合体粒子を製造した場合、粒子中の染料濃度が低くなるため、染料濃度が低くても使用できる蛍光染料でのみしか実用化されていない。また、重合体製造後に染色の工程が入ることは、実用化の場面において、手間的・コスト的に好ましくない。さらに、重合体粒子を粉碎するに当たっては、粒子径分布の狭いものを得るための粉碎制御が難しいという難点がある。

【0003】これに対して、乳化重合法及び分散重合染色法等における前述の欠点を解消することを目的として、WO99/40123号公報には、重合体微粒子が

微小粒径であると共に、該重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させることにより十分な着色力を有し、水性インクや水性塗料等に用いたときの色調の鮮明さ等を発現できる着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法が開示されている。しかしながら、本発明者等の検討によると、そこに開示される方法では、着色剤の析出や大粒径粒子からなる沈でん物の発生等によりエマルジョン中の実質的な固形分濃度が不十分となる等の問題があることが判明した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、エマルジョン中の固形分濃度が高く、均一且つ微小粒径であると共に、着色剤を高濃度で含有する重合体微粒子のエマルジョンを得ることができる着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、着色剤を結着材用重合体成分の単量体に含有せしめた微小粒径のO/W型エマルジョンを経、且つ、その際、該単量体に可溶の重合開始剤を用いて単量体を重合させることによって、前記目的が達成できることを見出し本発明を完成したもので、即ち、本発明は、重合可能な単量体、着色剤、及び該単量体に可溶の重合開始剤を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて、油滴の体積平均粒子径が20～500nmである着色剤含有単量体O/W型エマルジョンとなした後、該油滴中の単量体を油滴中で重合させることを特徴とする着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法、を要旨とする。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明における重合可能な単量体とは、後述する重合によって重合体とされて着色剤の結着材としての機能を有することとなるものであり、その単量体としては、特に限定されるものではなく、従来より、例えば着色剤含有重合体のエマルジョン重合等に用いられている各種の単量体を用いることができる。

【0007】本発明における単量体としては、ビニル系単量体が好ましく、具体的には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン等の核置換スチレン、 p -クロロスチレン、 p -プロモスチレン、ジプロモスチレン等の核置換ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族類、(メタ)アクリル酸(尚、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとし、以下も同様とする。)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)ア

クリレート、ベンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類、（メタ）アクリルアルデヒド、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド等の不飽和カルボン酸誘導体類、N-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物類、アリルアルコール、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルメチルケトン、アリル酢酸、アリルフェノール等のアリル化合物類、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、N-プロパノールアクリルアミド、N-メチロールマレインアミド酸、N-メチロールマレインアミド酸エステル、N-メチロールマレイミド、N-エチロールマレイミド等のN-置換不飽和アミド類、ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルシクロヘキサンの多官能ビニル化合物類、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレート、ソルビトールテトラ（メタ）アクリレート、ソルビトールペンタ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能アクリレート類等が挙げられる。上述の単量体は、単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いてもよい。尚、これらの中で、N-置換不飽和アミド類、共役ジエン類、多官能ビニル化合物類、及び多官能アクリレート類等は、生成された重合体に架橋反応を生起させることもできる。

【0008】又、本発明における着色剤としても、特に限定されるものではなく、従来より、例えば着色剤含有重合体のエマルジョン重合等に用いられている各種の有機及び無機顔料、染料等を用いることができる。それら

の中で、本発明においては、用いられる前記単量体に可溶であるものが好ましい。尚、ここで、単量体に可溶とは、25℃において、用いられる単量体に対して0.01g以上の溶解度を示すものを言う。

【0009】本発明における着色剤として、顔料としては、具体的には、ブラック用として、例えば、カーボンブラック、マグネタイト、アニリンブラック等が、又、イエロー用として、例えば、C. I. (カラーインデックス) Nameで、C. I. ピグメントイエロー1、同2、同3、同12、同13、同14、同16、同17、同73、同74、同75、同83、同93、同95、同97、同98、同114、同128、同129、同151、同154等、及び、C. I. ピグメントオレンジ43等が、又、マゼンタ用として、例えば、C. I. ピグメントレッド5、同7、同12、同48、同57、同57:1、同112、同122、同123、同168、同177、同184、同194、同202、同209、同224等、及び、C. I. ピグメントバイオレット19、同23、同37等が、又、シアン用として、例えば、C. I. ピグメントブルー1、同2、同3、同15:3、同15:6、同15:34、同16、同22、同60、同209等、及び、C. I. ピグメントグリーン7、同36等が挙げられる。

【0010】又、染料としては、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、アゾイック染料、分散染料、油性染料、反応性染料、蛍光染料等の中から使用する単量体の種類に応じて適宜選択して用いることができる。本発明においては、特に油性染料が好ましく、その具体例としては、ブラック用として、例えば、C. I. (カラーインデックス) Nameで、C. I. ソルベントブラック3、同5、同7、同27、同28、同29、同34等が、又、イエロー用として、例えば、C. I. ソルベントイエロー16、同21、同25、同29、同33、同56、同82、同88、同89、同150、同151、同163等、及び、C. I. ソルベントオレンジ14、同37、同40、同44、同45等が、又、マゼンタ用として、例えば、C. I. ソルベントレッド24、同27等、及び、C. I. ソルベントバイオレット13、同14、同21、同27等が、又、シアン用として、例えば、C. I. ソルベントブルー14、同25、同38、同48、同67、同68、同70、同132等、及び、C. I. ソルベントグリーン3等が挙げられ、これらは、アゾ系（モノアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系等）、トリフェニルメタン系、フタロシアン系、アントラキノン系、又はスチリル系であるのが更に好ましい。

【0011】又、本発明における重合開始剤としては、用いられる前記単量体に可溶のものであることが必須であり、単量体に溶解しない重合開始剤では、本発明の目的を達成することができない。尚、ここで、単量体に可

溶とは、25℃において、用いられる単量体100gに対して0.001g以上の溶解度を示すものを言う。

【0012】本発明におけるそれらの重合開始剤としては、従来よりラジカル重合等に用いられているものの中から使用する単量体の種類に応じて適宜選択して用いることができ、具体的には、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレントリル)、2, 2'-アゾビス(シクロヘキシルカルボニトリル)等のアゾビスニトリル類、アセチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、 α -キミルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキソクトエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート等のパーオキシエステル、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート等の有機過酸化物類等のラジカル重合開始剤が挙げられ、このうち好ましくはアゾビスニトリル類である。

【0013】又、本発明における界面活性剤としても、特に限定されるものではなく、従来より乳化重合に用いられているアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤を用いることができる。

【0014】そのアニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、セチル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類、オクチルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩類、アセチルアルコール硫酸エステルナトリウム等の脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン

酸塩類、ラウリル燐酸ナトリウム、ステアリル燐酸ナトリウム等のアルキル燐酸エステル塩類、ラウリルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキシド付加物、ラウリルエーテル硫酸アンモニウムのポリエチレンオキシド付加物、ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミンのポリエチレンオキシド付加物等のアルキルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキシド付加物類、ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキシド付加物等のアルキルフェニルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキシド付加物類、ラウリルエーテル燐酸ナトリウムのポリエチレンオキシド付加物等のアルキルエーテル燐酸塩のポリエチレンオキシド付加物類、ノニルフェニルエーテル燐酸ナトリウムのポリエチレンオキシド付加物等のアルキルフェニルエーテル燐酸塩のポリエチレンオキシド付加物類等を挙げることができる。

【0015】又、カチオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラノリン誘導第4級アンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類、ラウリルビリジニウムクロライド、ラウリルビリジニウムブロマイド、セチルビリジニウムクロライド等のビリジニウム塩類、2-ステアリル-ヒドロキシエチル-2-イミダゾリン誘導体等のイミダゾリニウム塩類、N, N-ジエチルステアロアミド-メチルアミン塩酸塩、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のアミン塩類等を挙げることができる。

【0016】又、ノニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールデシルテトラデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリ

セリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類、モノバルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物等のグリセリン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノバルミチン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、トリステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、トリオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビタン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、ヘキサステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラオレイン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビット脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、ヒマシ油のポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

【0017】又、本発明においては、前記単量体、前記着色剤、及び前記重合開始剤を含有する油相の平均粒子径を後述する特定の範囲に保つために、前記界面活性剤に共界面活性剤を共存させることが好ましく、その共界面活性剤としては、水不溶性若しくは難溶性で且つ単量体可溶性であり、詳細後述する、従来公知の“ミニエマルジョン重合”において用いられているものを用いることができる。好適な共界面活性剤の例としては、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数8〜30のアルカン類、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数8〜30のアルキルアルコール類、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の炭素数8〜30のアルキル（メタ）アクリレート類、ラウリルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数8〜30のアルキルチオール類、及び、その他、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。このうち好ましくは、アルカン類である。また、アルキル（メタ）アクリレート類等の単量体と共重合可能な基を有する化合物を用いると、重合体粒子との一体化がなされるため、得られる着色剤含有重合体エマルジョンの安定性の点で好ましい。

【0018】本発明の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法は、先ず、前記単量体、前記着色剤、及び前記重合開始剤を含有する油相を、前記界面活性剤の存在下

に、好ましくは前記共界面活性剤の共存下、水中に乳化させて、油滴の体積平均粒子径が20〜500nmである着色剤含有単量体のO/W型エマルジョンとなす。

【0019】ここで、着色剤含有単量体のO/W型エマルジョンとなすには、例えば、着色剤及び該単量体に可溶の重合開始剤を加えた、或いは更に共界面活性剤を加えた、単量体溶液と、界面活性剤の水溶液とを、高圧ホモジナイザー、例えばゴーリン社製「APVゴーリン」等、超高压ホモジナイザー、例えばマイクロフルーディックス社製「マイクロフルーダイザー」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等、超音波分散機等の剪断混合装置によって均一に混合し、乳化させる。その際、水に対する単量体の仕込み量は、単量体の量が多すぎると粘度が上がり、うまく分散しなくなるため、通常、水との合計量に対して50重量%以下、好ましくは、40重量%以下である。一方、単量体の量が少なすぎると、分散という点では問題はないが、得られるエマルジョン中の固形分濃度が下がり、用途によっては実用化時に濃縮等の工程が必要となってくるため、通常、0.1重量%以上、好ましくは5重量%以上である。着色剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.01〜200重量部、更に好ましくは0.5〜150重量部、特に好ましくは1〜100重量部である。界面活性剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、0.01重量部以上で、形成されるエマルジョンの存在下においての臨界ミセル濃度（CMC）未満とすることが好ましく、又、共界面活性剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.001重量部以上、更に好ましくは0.1〜10重量部とする。又、重合開始剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.01〜30重量部、より好ましくは0.1〜10重量部、更に好ましくは0.2〜5重量部とする。

【0020】又、この着色剤含有単量体のO/W型エマルジョンにおける単量体液滴の粒子径は、体積平均粒子径として20〜500nmであり、好ましくは20〜300nmであり、更に好ましくは20〜200nmである。尚、この体積平均粒子径は、光ドブラー式粒度分布計（日機装社製「MICROTRAC粒度分布計」）で測定したものである。

【0021】次いで、本発明の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法は、前記着色剤含有単量体のO/W型エマルジョンを前記重合開始剤の分解温度以上に加熱して該単量体を重合させる。ここで、その重合条件としては、好ましくは30〜95℃、更に好ましくは50〜95℃の温度で、通常1〜6時間の時間が採られる。

【0022】本発明において、前記重合開始剤により得られる重合体微粒子の粒子径も、前記単量体エマルジョンにおける単量体液滴と同様に、体積平均粒子径として20〜500nmであるのが好ましく、20〜300nm

mであるのが更に好ましく、20~200nmであるのが特に好ましい。

【0023】尚、本発明における、前述の、臨界ミセル濃度(CMC)未満の界面活性剤量及び共界面活性剤の共存下による単量体エマルジョンの重合開始剤による該単量体の(共)重合は、例えば、P.L.Tang, E.D.Sudo¹, C.A.Silebi, M.S.El-Aasser; J. Appl. Polym. Sci., 第43巻, 1059頁(1991)等に記載されている、所謂“ミニエマルジョン重合”として知られている。臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤量の存在下での、数μ程度の粒径の単量体液滴の水性エマルジョンを水溶性重合開始剤を用いて重合させる従来の乳化重合が、界面活性剤ミセル内で重合を開始し、単量体液滴からの単量体の拡散による供給を受けて重合体微粒子が成長し形成されるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、単量体液滴内で単量体が重合することから均一な重合体微粒子が形成される。又、更に、本発明のような着色剤使用の場合には、従来の乳化重合においては、単量体エマルジョン段階では単量体液滴内に存在している着色剤が、単量体とその水溶解性等の差により、単量体のミセルへの拡散による重合に伴って単独で存在することとなるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、重合過程において単量体の拡散が不要ことから、着色剤はそのまま重合体微粒子内に存在し得ることとなるという相違が生じる。

【0024】又、例えば、J.S.Guo, M.S.El-Aasser, J.W.Vanderhoff; J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 第27巻, 691頁(1989)等に記載されている、所謂“マイクロエマルジョン重合”は、水、単量体、界面活性剤及び共界面活性剤により熱力学的に安定な等方性溶液を作成した後に重合させ粒子径5~50nmの微粒子を得るものであり、本発明における“ミニエマルジョン重合”とは異なるものである。加えて、上記“マイクロエマルジョン重合”では、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤を多量に使用しているため、得られる重合体微粒子中に多量の界面活性剤が混入するとか、或いは、その除去のために水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等の工程に多大な時間を要する等の問題が存在する。

【0025】尚、本発明において、前記重合後、微粒子表面からの着色剤の滲出を抑える等の目的で、熱処理を施す等により微粒子表面に架橋を施してもよい。尚、用いられた界面活性剤等は、必要に応じて、水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等によって除去してもよい。

【0026】又、本発明における着色剤含有重合体エマルジョンには、必要に応じてこの種重合体微粒子に用いられる酸化防止剤、紫外線吸収剤等の公知の各種添加剤が添加されてもよい。

【0027】本発明の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法は、重合途中に固形物の析出等もなく、又、単量体の重合体への転化率も高いことから固形分濃度が高

いものである。又、得られるエマルジョン中の重合体微粒子は、好ましくは20~500nm、更に好ましくは20~300nm、特に好ましくは20~200nmの体積平均粒子径を有するものであり、好ましくは、スチレン単独重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体からなる粒子が挙げられる。又、その微粒子中に着色剤を、該重合体100重量部に対して、好ましくは0.01~50重量部、更に好ましくは0.5~50重量部、特に好ましくは1~50重量部含有するものとなる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0029】実施例1

メタクリル酸メチル17.4g、アクリル酸0.6g、アゾ系油溶性染料(三菱化学社製「HSR-2150」)1.67g、同(三菱化学社製「HSR-2164」)0.33g、及び共界面活性剤としてステアрилメタクリレート0.4g、並びに重合開始剤としてメタクリル酸メチルに可溶の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6gを、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、蒸留水80gに界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム0.46gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間スターラーで攪拌して得た分散液を、超音波分散機(SMT社製「ULTRASONIC HOMOGENIZER UH-600」)にて30分間処理することにより、着色剤含有単量体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの単量体液滴の粒子径を光ドップラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC粒度分布計」)で測定したところ、体積平均粒子径で約75nmであった。

【0030】得られた単量体エマルジョンを、攪拌器、冷却器、及び温度計を取り付けた内容積100mlの4つ口フラスコに移し、15分間窒素置換した後、60℃に昇温して重合を開始し、2時間経過後に重合を終了させることにより、着色剤含有メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体のエマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの共重合体微粒子の粒子径は体積平均粒子径で約75nmであり、着色剤を該共重合体100重量部に対して8.5重量部含有するものであった。又、単量体の転化率は82%であり、固形分濃度は、理論値21.2%に対して22.0%であった。

【0031】比較例1

油溶性重合開始剤を添加しなかったこと、及び、水溶性開始剤を使用することによるpHの低下を調整するための緩衝剤として炭酸水素ナトリウム0.2gを界面活性

剤水溶液に添加したこと、の外は、実施例1と同様にし
て、着色剤含有単量体エマルジョンを作製した。得られ
たエマルジョンの単量体液滴の粒子径は体積平均粒子径
で約90nmであった。

【0032】得られた着色剤含有単量体エマルジョンの
重合時に、4つ口フラスコに重合開始剤として水溶性の
過硫酸カリウム0.6gを添加したこと、の外は、実施
例1と同様にし、着色剤含有メタクリル酸メチルーア
クリル酸共重合体のエマルジョンを作製した。重合後の
フラスコ中には多量の沈澱物が存在し、又、得られたエ
マルジョンの共重合体微粒子の粒子径は、最大で数μm
の粒子が存在し、体積平均粒子径で約80nmであり、*

*着色剤を該共重合体100重量部に対して9.2重量部
含有するものであった。又、固形分濃度は、理論値2
1.3%に対して17.0%であった。単量体の転化率
は、沈澱物等の回収不能のものの存在から算出できな
かった。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、固形分濃度が高く、均
一且つ微小粒径であると共に、着色剤を高濃度で含有す
る重合体微粒子のエマルジョンを得ることができる着色
剤含有重合体エマルジョンの製造方法を提供することが
できる。

フロントページの続き

(72)発明者 坂本 宗寛
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

(72)発明者 竹下 公也
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 4J011 JA13 JB08 JB26 JB29 PA03
PA07 PA23 PA27 PA36 PA38
PA43 PB25 PC02 PC07